

Aus der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten der
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
Direktor: Professor Dr. Dr. M. Herrmann

PHYSIKALISCHE UND
BAKTERIOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN KUPFERZEMENTEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Johannes Gutenberg-Universität zu Mainz

vorgelegt von
WALDEMAR FINSTER
aus Thalfang/Hunsrück



MAINZ 1962

Dekan: Professor Dr. Dr. K. Lang
Referent: Priv. Doz. Dr. Dr. P. Riethel
Korreferent: Professor Dr. J. Kluczka
Tag der mündlichen Prüfung: 13. Februar 1962

GESAMTHERSTELLUNG:

DITTERS BÜRODIENST, MAINZ, Augustinerstraße 64-66

MEINEN ELTERN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Überblick über die Toxizität der Kupferzemente	1
Experimenteller Teil	
a) Herstellung der Zemente	4
b) A.D.A. Spezifikation	5
c) Errechnung der Gebrauchskonsistenz	7
d) Bestimmung der Erhärtungs- oder Abbindezeit	7
e) Bestimmung der Druckfestigkeit	9
f) Bestimmung der Löslichkeit	11
Bakteriologischer Teil	13
a) Untersuchungen	16
b) Versuchsanordnung	17
c) Untersuchung der 2 Monate alten Prüfkörper	17
d) Untersuchung der 2 Wochen alten Prüfkörper	18
e) Untersuchung der 24 Stunden alten Prüfkörper	20
Zusammenfassung	21
Literaturverzeichnis	22

ÜBERBLICK ÜBER DIE TOXIZITÄT DER KUPFERZEMENTE

Nach Colton M. B. und E. Ehrlich (1953) ist es nicht erwiesen, daß eine Sterilität der Kavität vor der Applikation des Füllungsmaterials erreicht wird. Das Auswaschen mit Phenol, Alkohol u.ä. ist von fraglicher Wirksamkeit. Nach Colton und Ehrlich braucht z.B. Phenol 45 Minuten, um 1 mm tief in das Dentin einzudringen. Die Füllung wird also in eine unsterile Kavität appliziert, obwohl alle Vorbereitungen lege artig getroffen worden sind. Um diese Unzulänglichkeit auszugleichen, ist man bestrebt, eine Füllung zu legen, die von sich aus eine keimtötende Wirkung ausübt. Zinkphosphatzemente, Silikatzemente und Silberamalgame sollen diese Eigenschaft mitbringen und daher unzweifelhaft eine Rolle bei der Verhütung der Sekundärkaries spielen.

Die bakteriziden Eigenschaften von Zinkphosphat- und Silikatzementen können durch Zugabe von Antibiotica gesteigert werden, ebenfalls die von Kunstharzfüllungen. Die oben erwähnten Autoren legten ihren Versuchen eine Mischung von Penicillin, Bacitrazin und Streptomycin zugrunde. Sie sind aber der Ansicht, daß durch polyantibiotische Zugaben anderer Zusammenstellung eine noch bessere Wirkung zu erzielen sei.

"Es würde überhaupt zweckmäßig sein, sich bei der Sekundärkariesprophylaxe wieder des Kupfers zu entsinnen, dessen Wirksamkeit allen Praktikern vom Kupferamalgam her bekannt ist, das aber offenbar und ganz zu Unrecht mit dem Quecksilber in Acht und Bann getan wurde." (Knappwost, A. 1949).

Das Kupferamalgam findet insbesondere in der Kinderpraxis bei Abfüllen der Milchzähne Verwendung. Kupferhaltige Gitterwerkstoffe haben sich ebenfalls im Milchgebiß bewährt. Auch Rebel, H.H. (1950) empfiehlt zur Behandlung der Milchzähne kupferhaltige Zemente als prophylaktische Maßnahme zur Verhinderung der Karies.

Früher kam das Kupferamalgam in der Chirurgie zur retrograden Abfüllung des Wurzelkanals nach Wurzelspitzenresektion ausschließlich zur Verwendung, weil man dem Kupfer neben seinen bakteriziden Eigenschaften eine Anregung der Knochenneubildung zuschrieb.

Effinger, A. (1953) implantierte auch Cuprioxydzemente ins Knochenmark. Er konnte nach 4 Wochen eine direkte Knochenanlagerung an die Implantate feststellen und befürwortete deshalb die Anwendung dieses Ze-

menten zur retrograden Wurzelfüllung. In diesem Zusammenhang sagt Knappwost, A. (1954): "Kupferionen regen nach unseren Untersuchungen, wenn sie von solchen Verbindungen stammen, die wie Cuprioxyde und Cuprihydroxyde eine starke Löslichkeit im Ph zeigen, ganz offensichtlich die Knochenbildung an."

Neben diesen Eigenschaften ist der bakterizide Effekt, der vom Kupfer ausgeht, von sehr großer Bedeutung. Die gebräuchlichsten Kupferzemente, die zur Sekundärkariesprophylaxe empfohlen werden, sind:

Flecks Red Copper Cement
de Treys Kupferzement
Cuprofix Merz
Tenet Cuprox Vivadent
Tenet Cuproxal Vivadent

Bevor man das Kupfer als Unterstützung zur Sekundärkariesprophylaxe heranzieht, ist es wichtig zu wissen, wie das toxische Verhalten des Kupfers im allgemeinen wie auch im Verhalten gegenüber den Weichgeweben beurteilt wird. Denn die Pulpa, die ein solches Gewebe darstellt, kann bei vorliegender Toxizität pathologischen Veränderungen unterworfen sein, weil bei Diffusion des Kupfers durch die Dentinkanälchen ein direkter Kontakt mit der Pulpa entsteht.

Schon 1948 hat Knappwost ausgeführt, daß Kupfer nur in relativ hohen Dosen toxisch ist und daß die Menge der durch zahnärztlich therapeutische und prothetische Maßnahmen in der Mundhöhle freiwerdenden Kupferionen selbst in den ungünstigsten Fällen klein gegenüber der des Nahrungskupfers ist. Darüber hinaus wies Knappwost nach, daß durch die Kupferionen eine indirekte Schädigung des Organismus durch beschleunigte Ascorbinsäurezerstörung ausgeschlossen erscheint.

Auch nach Effinger, A. (1954) ist die Frage der Toxizität des Kupfers undiskutabel.

Gegen eine Schädlichkeit der Kupfersalze haben sich auch Fuso, B. (1940, 1949) und Dreizen, S., H. A. Spies und T. D. Spies (1952) ausgesprochen. Fuso schlägt darüber hinaus vor, Kupfersalze im Rahmen kariesprophylaktischer Maßnahmen zu verwenden.

Auch nach Knappwost, A. (1953) und Mitarbeitern richtet sich die spezifische Schutzfunktion des Kupfers gegen den enzymatischen Abbau der Zahnhartsubstanzen. Hieraus ergibt sich eine Rechtfertigung der Verwendung kup-

ferhaltiger Zemente als Kariesprophylaxe neben der mit Fluor.

Gurley, W. B. und G. Huyson (1937) sowie R. Dixon (1934) haben an Tierzähnen Kupferzemente histologisch auf ihre Pulpengewebsfreundlichkeit untersucht. Tierzähne und menschliche Zähne untersuchte E. B. Manley (1941/43). Die Unterschiedlichkeit in den Ergebnissen, auf die hier nicht näher eingegangen wird, liegt vornehmlich in der Vielzahl der verschiedenen im Handel befindlichen Kupferzemente.

An Milzen und Knochenmark weißer Ratten untersuchte Effinger (1953) die Gewebsfreundlichkeit verschiedener zahnärztlicher Füllmaterialien. Von Bedeutung hierbei ist für uns der Einheilungsmodus von Cuprioxydzement im Vergleich mit anderen Versuchsmaterialien. Während Reogan und Alkaperzement befriedigende, Calciumhydroxyd und Zinkoxyd-Eugenol unbefriedigende Einheilungsergebnisse zeigten, ergab sich nach der Implantation von Cuprioxydzement ein überraschend guter Befund. Der Einheilungsprozeß ist bei diesem Material nach 4 Wochen praktisch abgeschlossen. Die primäre Gewebsreizung kann auf Grund der vorliegenden dünnen Bindegewebsmembran nur unbedeutend gewesen sein.

Eine histologische Untersuchung an mit Vivadent-Kupferzementen gefüllten menschlichen Zähnen hat Seltmann, I. (1957) vorgenommen. Von 132 mit Cuprioxydzement oder Kupferzement-Weiß gefüllten Kavitäten sind von 89 nachkontrollierten Zähnen 43 nach 8 bis 510 Tagen extrahiert worden. Von 15 mit Cuprioxydzement abgefüllten Zähnen zeigten fast alle - nämlich 12 von 15 - eine Hyperämie der Pulpa, aber nur 2 davon Rundzelleninfiltrate. Darüber hinaus fanden sich in beiden Präparaten Zysten.

Die Liegedauer des Cuprioxydzementes betrug einmal 30 und zum anderen 240 Tage. Zystenbildung fand sich auch in einem weiteren Zahn, Odontoblastenschwund in insgesamt 7 Zähnen. 9 der 15 mit Cuprioxydzement abgefüllten Zähne reagierten mit starker Hartsubstanzbildung. Die 11 mit Kupferoxalat-zement abgefüllten Zähne wiesen ähnliche Erscheinungen wie die mit Cuprioxydzement gefüllten Zähne auf. In 6 von 11 Fällen wurde Hartsubstanz neu gebildet. Um festzustellen, ob das Kupferion als solches schädigend auf die Pulpa wirkte, füllte Seltmann 5 Zähne mit einem Kupfersulfatkristall und verschloß mit Guttapercha. Als Ergebnis fand die Autorin, daß alle Präparate eine starke Hyperämie zeigten, in 3 Zähnen waren die Odontoblasten einwandfrei, 2 weitere zeigten Zystenbildung und Rundzelleninfiltrate.

Über die histologischen Ergebnisse äußert sich Seltmann wie folgt:

"Bei Überblicken der histologischen Befunde fällt die immer wiederkehrende Hyperämie in so gut wie allen Zähnen auf, auch in denen, die mit Kupferzement nicht in Berührung kamen. Ich vermute deshalb, daß die Blutfülle der Pulpen auf die Extraktionsbewegung zurückzuführen ist. Sie als Folge der Kupferzementwirkung aufzufassen, wäre demnach verfehlt. Auch die vakuolige Degeneration kann man nach all dem Gesagten keinesfalls in Zusammenhang mit den Kupferzementfüllungen bringen, zumal auch von anderer Seite (31) festgestellt wurde, daß die Lokalanästhesie mit Novocain-Suprarenin-Lösungen eine vakuolige Umwandlung der Odontoblasten hervorrufen kann. Die 6 Zystenbildungen in verschiedenen Zähnen haben ihre Ursache mit Ausnahme eines Falles, bei dem die Karies profunda vorliegt, wahrscheinlich in dem von mir durchgeführten Eingriff. Ich vermute, daß die ausgesprochene Tiefe der Kavität ausschlaggebend beteiligt ist."

Zusammenfassend stellt die Autorin fest, "daß bei der Verwendung Cuprioxydzement und Kupferoxalatzement in jugendlichen kariösen oder nicht kariösen Zähnen mit flachen Kavitäten sowie in allen Fällen bei älteren Menschen nicht mit Pulpenschädigungen zu rechnen ist".

Aus den Untersuchungsergebnissen der oben angeführten Autoren läßt sich also keine schädigende Wirkung des Kupfers auf den menschlichen Körper sowie auf die Pulpa feststellen.

Unsere experimentellen und bakteriologischen Untersuchungen an Kupferzementen haben also nicht nur theoretischen Wert, sondern sind auch für die Praxis von Bedeutung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für unsere experimentellen und bakteriologischen Untersuchungen haben wir darauf verzichtet, die handelsüblichen Kupferzemente wie Flecks Red Copper Cement, de Treys Kupferzement, Cuprofix Merz, Tenet Cuprox Vivadent, Tenet Cuproxal Vivadent zu verwenden, weil die Hersteller für all diese Zemente weder die zugefügten Kupfersalze noch ihre genaue Dosierung angeben. Aus diesem Grunde habe ich mir selbst Kupferzemente hergestellt, um vergleichbare Resultate und einen Ausgangspunkt für eine Beurteilung zu erhalten.

Herstellung der Zemente

Auf einer analytischen Waage wurden 4 Gramm

Kupfer (metall.)
Kupfercitrat
Kupferoxalat
Kupferjodid
Kupfer-I-oxyd
Kupfer-II-oxyd

abgewogen und jeweils 100 Gramm Tenet zugefügt. Diese beiden Komponenten wurden dann in einer Mühle 1 Stunde lang durchgemischt, so daß ein homogener Kupferzement zur Verfügung stand. Als Flüssigkeit kam das dem Phosphatzement Tenet entsprechende Tenet liquid zur Verwendung.

Da in Deutschland keine Bestimmungen über Untersuchungsmethoden an Phosphatzementen bestehen, wurden für unsere Experimente die Bestimmungen der A. D. A. (American Dental Association) herangezogen, nach der folgende Forderungen zu erfüllen sind:

A. D. A. - Spezifikation Nr.8 - auszugsweise - für zahnärztlichen Zinkphosphatzement (1. Revision, gültig ab Juli 1938, überprüft 1955):

1. Bereich und Klassifikation

Diese Spezifikation bezieht sich auf dentale Zinkphosphatzemente, deren hauptsächlichste Verwendungszwecke folgende sind:

Zahnärztliche Apparaturen in der Mundhöhle zu verankern; Grundlage für andere dentale Füllmaterialien zu sein und als temporäres Füllungsmaterial zu dienen. Nur ein Typ dieses Materials ist spezifiziert worden. Die unterschiedliche Konsistenz für unterschiedliche Verwendungszwecke kann vom Verbraucher nach eigenen Wünschen variiert werden.

2. Beziehbare Spezifikationen

2.1. Die American Chemical Society Recommended Specification for Reagent Phosphoric Acid - Industrial and Engineering Chemistry 19 : 1369, December 1927, soll Anwendung finden bei der Überprüfung auf arsenhaltige Rückstände, wie sie unter 4.3.7. dieser Spezifikation vorgeschrieben sind.

3. Anforderungen

3.1. Der Zement soll aus Pulver und Flüssigkeit bestehen, welche nach zahnärztlichen Methoden miteinander gemischt, erhärten und festwerden.

3.2. Die Flüssigkeit.

3.2.1. Die Flüssigkeit soll wasserklar sein und keine Rückstände oder Ablagerungen an der Innenseite des Glasbehälters aufweisen.

3.2.2. Die abgegebene Flüssigkeitsmenge soll das notwendige Maß im Verhältnis zur abgegebenen Pulvermenge um 20% übersteigen.

3.3. Das Pulver.

3.3.1. Das Pulver soll frei sein von Fremdmaterialien wie Schmutz oder Füssen. Der Farbstoff soll einheitlich mit dem Pulver vermenzt sein.

3.4. Nicht abgebundenes Zement.

3.4.1. Während des Anrührens in gewöhnlicher Weise dürfen Zemente nicht:

3.4.1.1. Klumpen oder Krümel bilden.

3.4.1.2. Gas entwickeln.

3.5. Abgebundenes Zement.

3.5.1. Die Farbe des abge bundenen Zementes soll den Wünschen des Käufers entsprechen.

3.5.2. Der abge bundene Zement soll keine Verfärbung der Zahnschubstanz bewirken.

3.6. Die Begrenzung des Arsengehaltes ist der untenstehenden Tabelle zu entnehmen.

3.7. Die physikalischen Eigenschaften sind der untenstehenden Tabelle zu entnehmen (Tabelle 23).

3.8. Die Angaben des Herstellers sollen enthalten: eine ausreichende und genaue Gebrauchsanweisung mit Angaben über die Temperatur der Anrührplatte, das Pulver-Flüssigkeitsverhältnis und die Anrührzeit.

Der australische Standard A. S. Nr. T.3 - 1949 für zahnärztliches Zinkphosphatzement entspricht in seinen Anforderungen der oben wiedergegebenen A. D. A. - Spezifikation Nr. 8.

Konsistenz der Mischung	Abbindezeit bei 37°C		Druckfestigkeit	Filmstärke	Löslichkeit u. Selbstauflösung	Arsengehalt
Platten 30 + 1 mm Durchmesser	Min. 4 Min.	Max. 10 Min.	Min. nach 7 Tg. 840 kg/ cm ²	Max. 40 Mikron	Maximum Gew. % 0,30	Maximum 0,0002 Gew. % (1 + 500 000)

Tabelle 23
nach Eichner, K.

Die nach der A. D. A. geforderte Standardkonsistenz ergab für Tenet eine Zusammensetzung von 0,5 ml Flüssigkeit + 1,4 g Tenet. In der Praxis kommt diese Konsistenz nicht bei Unterfüllungen zur Verwendung, weil dieses Verhältnis eine zu sahnige Konsistenz ergibt. Aus diesem Grunde habe ich mir aus 5 Proben eine Gebrauchskonsistenz errechnet.

Versuchsanordnung:

In 0,5 ml Flüssigkeit wurde von einer abgewogenen Pulvermenge soviel Pulver eingerührt, bis eine Konsistenz erreicht wurde, die nach meinen Erfahrungen der Gebrauchskonsistenz entspricht. Die nicht verbrauchte Pulvermenge wurde zurückgewogen und von der Ausgangsmenge abgezogen. Nach 5 Untersuchungen wurde eine Zahnarztkonsistenz für Tenet erreicht, die einem Verhältnis von 0,5 ml Flüssigkeit zu 2 g Pulver entspricht.

Untersuchungen

Zur Verwendung kamen:

Tenet ohne Zusatz
Tenet + Cu metall.
Tenet + Cu-I-oxyd
Tenet + Cu-II-oxyd
Tenet + Cu-oxalat
Tenet + Cu-citrat
Tenet + Cu-jodid

Diese Substanzen wurden auf ihre Erhärtungszeit, Druckfestigkeit und Löslichkeit sowohl in Standardkonsistenz als auch in Gebrauchskonsistenz untersucht.

Bestimmung der Erhärtungs- oder Abbindezeit

Der in Standardkonsistenz bzw. Gebrauchskonsistenz angerührte Zement wird in einen Ring (Höhe 5 mm, Durchmesser 10 mm), der auf eine Glasplatte aufgesetzt ist, eingefüllt. Die Oberfläche des Zementes wird geglättet. Dieser Arbeitsgang soll von Anrührbeginn an 2 Minuten dauern. Dann kommt der Körper in einen Thermostaten, der auf 37° eingestellt ist bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Im Abstand von 30 Sekunden wird eine Gillmore-nadel aufgesetzt, deren Ende plan geschliffen ist und einen Durchmesser von 1,06 mm hat. Die Erhärtung ist als beendet anzusehen, wenn die Nadel keinen sichtbaren Eindruck mehr hinterläßt. Die Zeit wird zur nächsten Vollminute aufgerundet. Die vorgeschriebene Erhärtungszeit liegt zwischen 4 und 10 Minuten.

Nach dieser Methode wurden die aufgeführten Zemente untersucht, wobei ich zu folgenden Ergebnissen kam:

a) In Standardkonsistenz:

Substanzen	Erhärtungszeit
Tenet ohne Zusatz	6 min.
Tenet + Cu met.	7 min.
Tenet + Cu-I-oxyd	7 min.
Tenet + Cu-II-oxyd	7 min.
Tenet + Cu-oxalat	7 min.
Tenet + Cu-citrat	7 min.
Tenet + Cu-jodid	6 min.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Zugabe von Kupfersalzen keinen wesentlichen Unterschied in der Erhärtungszeit zur Folge hatte. Die Werte liegen noch innerhalb der von der A. D. A. geforderten Zeitspanne. Bei Zugabe von Jodid ist sogar keine Veränderung eingetreten.

b) In Gebrauchskonsistenz:

Substanzen	Erhärtungszeit
Tenet ohne Zusatz	5 min.
Tenet + Cu met.	6 min.
Tenet + Cu-I-oxyd	6 min.
Tenet + Cu-II-oxyd	6 min.
Tenet + Cu-oxalat	6 min.
Tenet + Cu-citrat	5 min.
Tenet + Cu-jodid	5 min.

In diesem Falle liegt bei Zugabe von Cu-citrat und Cu-jodid keine Veränderung in der Abbindezeit vor, während bei den übrigen Zusätzen nur eine unwesentliche Verlängerung um eine Minute besteht. Stellt man die gefundenen Werte der beiden Konsistenzen einander gegenüber, so läßt sich eine geringe Verkürzung der Abbindezeit in Gebrauchskonsistenz feststellen, weil sich das Mischungsverhältnis zugunsten des Pulvers verschoben hat.

Bestimmung der Druckfestigkeit

Die in Standard- bzw. Gebrauchskonsistenz angerührte Masse wird in eine Form von 12 mm Höhe und 6 mm Durchmesser gefüllt. Danach kommt diese Form in einen Thermostaten (37°C und 100% relative Luftfeuchtigkeit), in dem sie 57 Minuten bleibt. Der Prüfkörper wird dann mit feinem Karborundpulver an Ober- und Unterfläche plangeschliffen, so daß die Schliffflächen parallel zueinander und im rechten Winkel zur Zylinderachse verlaufen. Die Prüfkörper, die immer feucht sein müssen, werden dann aus der Form genommen und 7 Tage in einem Gefäß mit Aqua dest. aufbewahrt. Nach dieser Zeit erfolgt die Druckfestigkeitsprüfung mittels einer hydraulischen Presse, die eine Vorschubgeschwindigkeit des Kolbens von 0,25 mm/min. hat. Bei diesem Vorgang ist darauf zu achten, daß der Prüfkörper immer feucht bleibt. Der Druckfestigkeitswert muß aus einem Mittel von 3 oder mehr Messungen an insgesamt 10 Körpern bestimmt werden, wobei keine Einzelmessung mehr als 15% abweichen darf. Das Ergebnis wird auf 10 kg/cm^2 aufgerundet.

Die Bestimmung der Druckfestigkeit erfolgt nach der eingangs beschriebenen Methode, wobei von jeder Substanz 10 Prüfkörper untersucht werden, um möglichst genaue Werte zu erhalten.

a) In Standardkonsistenz:

Aus der nachfolgenden Tabelle ist zu ersehen, daß die Zusätze von Kupfersalzen eine erhebliche Veränderung der Druckfestigkeit gegenüber dem Ausgangsmaterial Tenet bewirken. Während der Zusatz von Cu-II-oxyd eine Erhöhung bewirkt, wird die Druckfestigkeit durch die übrigen Kupfersalze herabgesetzt. Die ungünstigsten Werte erhielt man durch Zugabe von Kupfercitrat und Kupferjodid. Dieses Nachlassen der Druckfestigkeit ist unwesentlich gegenüber den von der A. D. A. geforderten Mindestwerten (840 kg/cm^2).

Material	Druckfestigkeit in kg/cm ²
Tenet ohne Zusatz	1380
Tenet + Cu met.	1265
Tenet + Cu-I-oxyd	1350
Tenet + Cu-II-oxyd	1585
Tenet + Cu-oxalat	1290
Tenet + Cu-citrat	1130
Tenet + Cu-jodid	1190

b) In Gebrauchskonsistenz:

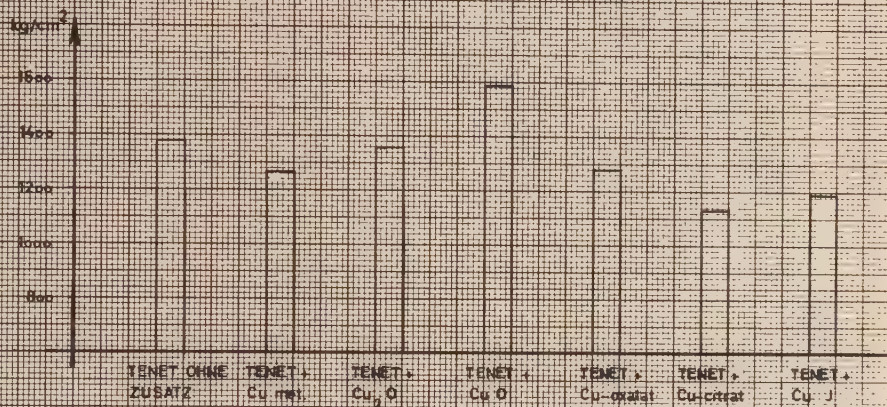
Material	Druckfestigkeit in kg/cm ²
Tenet ohne Zusatz	1770
Tenet + Cu met.	1510
Tenet + Cu-I-oxyd	1670
Tenet + Cu-II-oxyd	1640
Tenet + Cu-oxalat	1900
Tenet + Cu-citrat	1680
Tenet + Cu-jodid	1340

Auch in Gebrauchskonsistenz wird die Druckfestigkeit des Ausgangsmaterials Tenet nur von einer Substanz (Kupferoxalat) überschritten, während die Werte für die übrigen Kupferzemente darunterliegen.

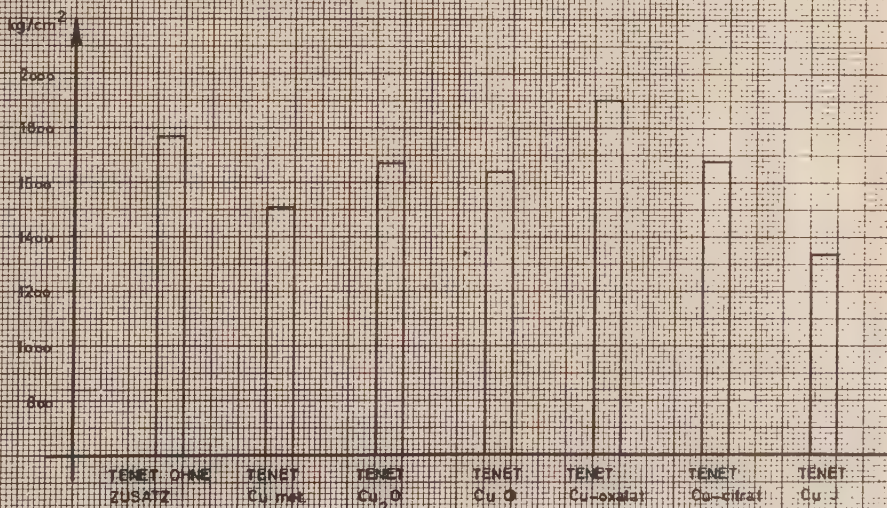
Die Zugabe von Kupfersalzen bewirkt also sowohl in Standard- als auch in Gebrauchskonsistenz eine Festigkeitsverminderung. Ein Vergleich der Werte, der in Standard- und Gebrauchskonsistenz hergestellten Prüfkörper, ergibt einen wesentlichen Unterschied in der Druckfestigkeit. Diese Veränderung tritt sowohl bei der Grundsubstanz Tenet als auch bei den übrigen Kupferzementen

DARSTELLUNG DER DRUCKFESTIGKEIT DER KUPFERZEMENTE

a) in Standardkonsistenz



b) in Gebrauchskonsistenz



DIE DURCHGEZOGENE LINIE BEI 8000 kg/cm² STELLT DIE MINDESTFORDERUNG DER A.D.A. NACH 7 TAGEN DAR.

auf. Diese Erhöhung ist der Tatsache zuzuschreiben, daß nach allgemeinen Erfahrungen die Druckfestigkeit bei höherer Konsistenz stets größer ist als bei dünner Konsistenz.

Bestimmung der Löslichkeit

Die in Standard- bzw. Gebrauchskonsistenz angerührten Zemente werden in eine Löslichkeitsform von 20 mm Durchmesser und 2 mm Höhe eingefüllt. Zum Aufhängen der Körper wird ein nicht rostendes Stahldrähtchen in die noch weiche Masse eingelegt. Danach kommt die Form in einen Thermostaten (37°C , 100% relative Luftfeuchtigkeit), in dem sie 57 Minuten verbleibt. Dann werden je 2 Körper in einem dafür bestimmten Schliffkolben aufgehängt und gewogen. Das Gewicht der Prüfkörper errechnet sich aus der Differenz des Gesamtgewichtes, dem Gewicht des vorher gewogenen Schliffkolbens und dem des Drahtes. Nach dem Wiegen werden 50 ccm Aqua dest. dazugegeben, wobei zu beachten ist, daß die Körper ganz mit Flüssigkeit bedeckt sind. Der Schliffkolben verbleibt dann 7 Tage in einem Thermostaten bei 37°C . Nach dieser Zeit wird der Schliffkolben aus dem Thermostaten genommen und die daraus entfernten Prüfkörper abgespritzt und mit einer Gummifahne abgewischt. Der Inhalt des Kolbens sowie das Abspritz- bzw. Abwischwasser kommen in eine Silberschale. Der Inhalt der Schale wird bei $100 - 110^{\circ}\text{C}$ eingedampft und dann bei 150°C getrocknet. Das Gewicht dieses Rückstandes bezogen auf die Einwaage und umgerechnet in Prozent ergibt die Löslichkeit in Gewichtsprozent.

Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgte an 10 Prüfkörpern jeder Substanz.

a) In Standardkonsistenz:

Material	Löslichkeit in Gewichtsprozent
Tenet ohne Zusatz	0,04
Tenet + Cu met.	0,025
Tenet + Cu-I-oxyd	0,055
Tenet + Cu-II-oxyd	0,063
Tenet + Cu-oxalat	0,323
Tenet + Cu-citrat	0,120
Tenet + Cu-jodid	0,190

Die Werte für die Löslichkeit von Tenet laut A. D. A. liegen bei $0,04 \pm 0,02\%$, also zwischen 0,02 und 0,06%. Wenn man diese Fehlergrenze unterstellt, kann man sagen, daß der Zusatz von Cu met., Cu-I-oxyd und Cu-II-oxyd die Löslichkeit nicht ändert, dagegen üben die anderen drei Zusätze einen deutlichen Einfluß auf die Löslichkeit aus.

b) In Gebrauchskonsistenz:

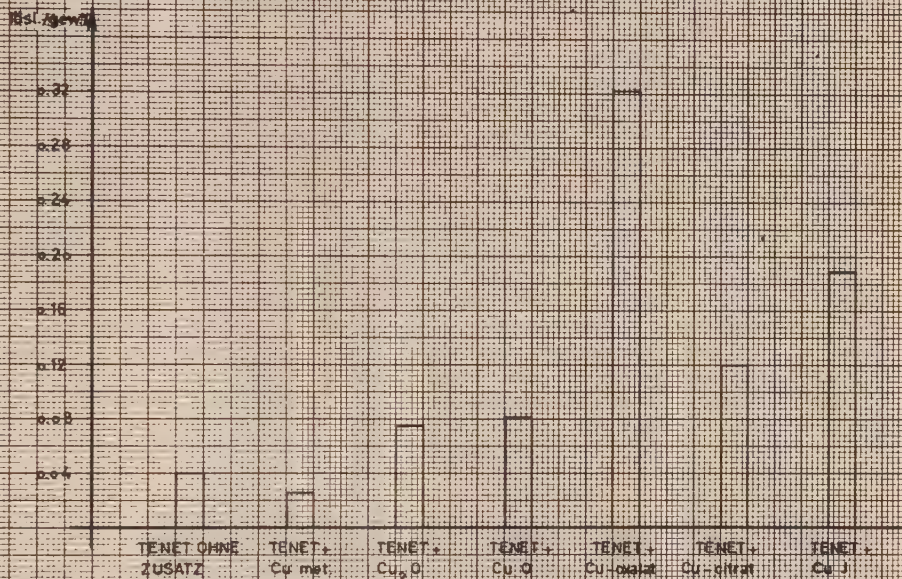
Material	Löslichkeit in Gewichtsprozent
Tenet ohne Zusatz	0,05
Tenet + Cu met.	0,045
Tenet + Cu-I-oxyd	0,06
Tenet + Cu-II-oxyd	0,04
Tenet + Cu-oxalat	0,17
Tenet + Cu-citrat	0,075
Tenet + Cu-jodid	0,08

In Gebrauchskonsistenz weichen die Werte nicht so erheblich ab wie in Standardkonsistenz. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit den Zusätzen Cu met. und Cu-II-oxyd erzielt. Die Werte liegen noch unter denen des Ausgangsmaterials Tenet, der Substanzverlust ist also geringer. Cu-I-oxyd, Cu-citrat und Cu-jodid bewirken eine unwesentliche Steigerung der Löslichkeit, während Cu-oxalat (wie auch schon in Standardkonsistenz) den höchsten Löslichkeitswert hat.

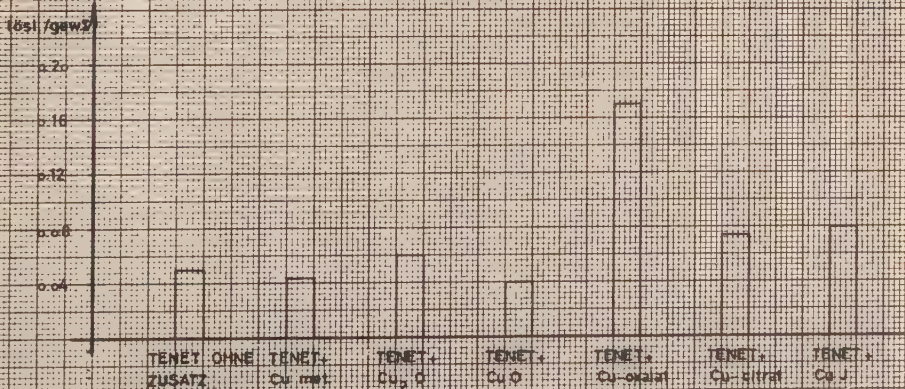
Zusammenfassend möchte ich nun sagen, daß die Kupferzusätze die physikalischen Eigenschaften der Grundsubstanz Tenet nicht in der Weise ändern, daß man von ihrer Verwendung in der Praxis absehen muß. Wenn auch die Löslichkeitswerte bei manchen Zusätzen erheblich abweichen, so ist der Substanzverlust doch so gering, als daß er die Qualität grundlegend verschlechtert. Ich kann mich also der Meinung von Knappwost (1949) anschließen, der ausführte, daß u. a. aktive Cuprioxyde, die in geringer Menge dem Phosphatzement beigelegt werden, seine mechanischen Eigenschaften kaum beeinflussen (im Gegensatz zu den organischen Desinfektionsmitteln) und eine ausgesprochene Dauerwirkung zeigen.

DARSTELLUNG DER LÖSLICHKEIT DER KUPFERZEMENTE

a) in Standardkonsistenz



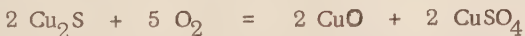
b) in Gebrauchskonsistenz



BAKTERIOLOGISCHER TEIL

Bevor ich die Ergebnisse meiner bakteriologischen Untersuchungen ausführlich darlege, möchte ich zunächst den keimtötenden Wirkungsmechanismus des Kupfers klarstellen.

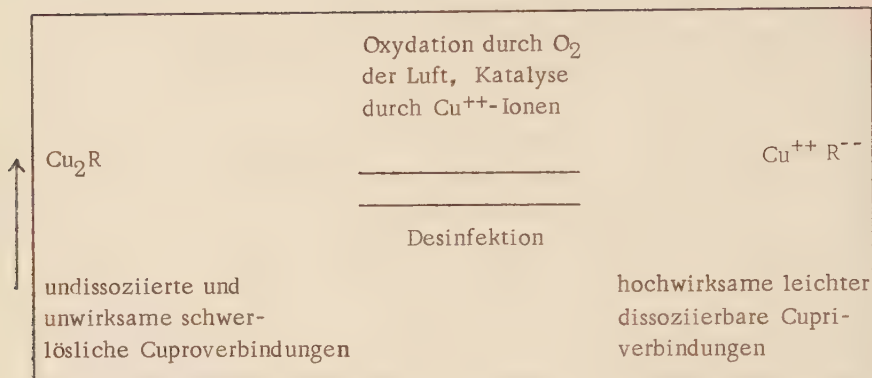
Eine Desinfektionswirkung kommt nur zustande, wenn Kupferionen aus den Zementen austreten und in Lösung gehen. Die Ionen sind also das bakterizide Agens, das die Fermentsysteme der Bakterien hemmt. Bei Anwesenheit von Schwefel werden die freien Kupferionen aufgenommen, und es bilden sich die durch ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt charakterisierten Verbindungen CuS und Cu_2S . Diese schwerlöslichen Salze geben nur eine sehr kleine Zahl von Ionen ab, so daß der bakterizide Effekt sehr rasch zum Erlöschen kommen muß. Nach Knappwost (1951) wirkt dieser Ausschaltung der aktiven Kupferionen die Tatsache entgegen, daß das Kupfer in seinen Verbindungen ein- und zweiwertig ist, d.h. es liefert Ionen mit einer oder zwei positiven Elementarladungen. Eine Lösung, in der sich ein- und zweiwertige Kupferionen befinden, stellt ein Redoxsystem dar. Die Cu^{++} -Ionen können dabei fremde Substanzen oxydieren und werden zu Cu^+ -Ionen reduziert. Die Cu^+ -Ionen werden durch den Luftsauerstoff wieder zu Cu^{++} -Ionen aufoxydiert. Diese wirken wieder als Oxydationsmittel. Die entstehenden Cu^+ -Ionen werden wieder vom Luftsauerstoff zurückoxydiert usw. ... Letztlich oxydiert also der Sauerstoff der Luft die zu oxydierende Substanz, wobei das Kupferion nur der Überträger (Katalysator) ist. Die interessanteste und für unser Problem wichtigste Oxydationskatalyse, welche die Kupferionen vollführen, ist die Oxydation von schwerstlöslichem Cuprosulfid zu Kupfersulfat, entsprechend der Gleichung:



Durch diesen Prozeß geht also wegen seiner geringen Löslichkeit als Desinfektionsmittel unwirksam gewordenenes Cuprosulfid in leicht lösliches und damit hochwirksames Kupfersulfat über.

Effinger (1954) hat in einer Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse die Desinfektionswirkung der cuprioxyd- und kupferoxalathaltigen Zemente dem automatischen Oxydationsvermögen der dauernd in Lösung gehenden Cupriionen zugeschrieben. Die sich momentan bildenden schwerlöslichen Cuproverbindungen (Cu_2R) werden durch den Sauerstoff der Luft schnell in leichter lösliche Cupriverbindungen übergeführt. Charakteristisch ist, daß bei dieser Reaktion die immer vorhandenen Cupriionen entsprechend dem folgenden Schema die Oxydation katalysieren.

Schema



Es kann z. B. Schwefel oder auch ein organischer Rest sein, z. B. Polysaccharid oder Polypeptid.

Daraus geht hervor, daß die Kupferkomponente des Zementes nur in geringem Maße verbraucht wird.

Effinger, A. erklärt die keimtötende Wirkung der Kupferionen in folgender Weise: "Die Zersetzungshemmung der Befestigungs- und Unterlagezemente durch Cuprioxyd bzw. Kupferoxalatzusätze läuft parallel mit der direkten Einwirkung von Kupferionen auf die während des kariösen Prozesses aktiven proteolytischen Fermente, welche das Keratin des Schmelzes und das Kollagen des Dentins zerstören. Obwohl dieser dieke Effekt auf die Kollagenasen, also auf die Fermente, welche die organische Matrix zur Auflösung bringen, sicher nicht unbedeutend ist, so kommt doch der bakteriziden Wirkung auf die kollagenase-bildenden anaeroben Sporenbildner die größere Bedeutung zu. Da diese, wie z. B. das Clostridium Welchii, sogar noch mehr Säure bilden als die gewöhnlichen Acidophili, wird ihre destruiierende Tätigkeit schon im Keim erstickt, indem sie ja selbst durch ihre Säureproduktion die Lösung und damit die Desinfektionsautomatik der Cupriionen einleiten."

In diesem Zusammenhang muß berücksichtigt werden, daß dieses Redoxsystem (nach Knappwost) in dem Augenblick ausfällt, da die Kupferzemente von der Luftsauerstoffzufuhr abgeschnitten sind. Dies tritt dann ein, wenn die definitive Füllung die aus Kupferzementen bestehende Unterfüllung bedeckt. Ihre bakterizide Wirkung geht also nur von den Kupferionen aus, die während des Anrührprozesses frei geworden sind. Anders liegen die Verhält-

nisse bei den Kupfer-Steinzementen, die als definitive Füllungen appliziert werden und immer mit Luftsauerstoff in Verbindung sind. Durch andauernde Oxydationsprozesse können in diesem Falle weitere Kupferionen aktiviert werden.

Das Problem der Entgiftung muß zur Abrundung des Themas ebenfalls erwähnt werden. Nach Neisser, M. und Eichbaum, F. (1932) besitzen Stoffe mit großer Oberfläche starke adsorptive Eigenschaften. Die durch sie hervorgerufene Hemmung der oligo-dynamischen Wirkung beruht darauf, daß sie den Bakterien die schädigenden Metallionen entziehen. Die entgiftende Wirkung dieser kolloidalen Hemmstoffe wird durch 2 Prozesse hervorgerufen, die schwer voneinander zu unterscheiden sind. Neben der adsorptiven Bindung der Metallionen findet eine chemische Reaktion zwischen Metallion und Molekularkomplex statt. Die wichtigsten Stoffe, denen diese entgiftenden Eigenschaften zugesprochen werden, sind Eiweißkörper. Ebenfalls muß die entgiftende Wirkung der Rhodane, die in geringen Mengen in der Mundhöhle vorkommen, berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse von Goldova (1949), auf die später noch ausführlich eingegangen werden soll, zeigen, daß die entgiftende Wirkung der oben erwähnten Substanzen die oligo-dynamischen Eigenschaften der Metallionen nur in geringem Maße beeinflußt. Während von 12 mit Phosphatzement gefüllten Zähnen nur in einem Falle das Dentin steril war, konnte in 13 von 15 mit Kupferamalgal gefüllten Zähnen nach einer Liegedauer von 3 Monaten eine Sterilität des angrenzenden Dentins festgestellt werden. Wenn man die entgiftende Wirkung der oben erwähnten Substanzen auch berücksichtigen muß, so nimmt sie in der Praxis keinen wesentlichen Einfluß auf die keimtötende Wirkung der sich in Lösung befindlichen Metallionen.

Bei der Einsichtnahme in die zahnärztliche Literatur muß festgestellt werden, daß erst wenige Autoren die keimtötende Wirkung zahnärztlicher Füllungsmaterialien experimentell und klinisch untersucht haben. Von Effinger, A., Maeglin, Düngel, C. und Zalewsky wurden derartige Untersuchungen durchgeführt. Sie haben in ihren bakteriologischen Arbeiten die bakterizide Wirkung zahnärztlicher Füllungsmaterialien in der Weise untersucht, daß sie die zu prüfenden Substanzen in Tablettenform auf beimpften Agar auflegten. Die um diese Prüfkörper entstandenen Hemmhöfe sollten die Wirkung der Materialien veranschaulichen. Effinger verwendete saure Nährböden, um das Austreten der Ionen zu erleichtern. Shay, D. E., Allen, T. J. und R. F. Mantz (1956) haben ihre Untersuchungen in ähnlicher Weise durchgeführt. Ihre Versuche erfolgten in verschiedenen Medien z. T. unter Serum- bzw. Speichelzusatz.

Weitere Untersuchungen wurden von Goldova im Statisch-Stomatologischen Institut in Charkow (1949) durchgeführt, wobei die in der UdSSR gebräuchlichen Füllungsmaterialien, wie Phosphatzement, Silber- und Kupferamalgal geprüft wurden. Es wurden sowohl das Pulver als auch die Flüssigkeit, das Quecksilber und die Feilung einzeln untersucht. Während sich fast alle untersuchten Materialien steril erwiesen, fanden sich im Pulver der Zemente gram-positive Stäbchen. Die Mischung, das Pulver und die Säure hingegen wiesen keine Mikroben auf. Die Füllungen wurden nach 10 Tagen und nach 3 Monaten entfernt und die angrenzende Dentschicht untersucht. Die bakterizide Wirkung war nach 10 Tagen fast ebenso wie nach 3 Monaten. Von 12 mit Phosphatzement gefüllten Zähnen war nur in einem Fall das Dentin steril. Von 12 mit Silberamalgal gefüllten Zähnen war in 3 Fällen, von 15 mit Kupferamalgal gefüllten Zähnen war in 13 Fällen das Dentin steril.

Goldova brachte also in seiner Untersuchung die Zemente in direkten Kontakt mit dem von Bakterien erfüllten Dentin. Diese klinischen Untersuchungen wurden von uns experimentell durchgeführt.

Untersuchungen

Neben den von uns hergestellten Kupferzementen wurden als Vergleichsmaterialien Tenet als Phosphatzement und Achatit als Silikatzement der bakteriologischen Prüfung unterzogen. Alle Substanzen wurden in Gebrauchskonsistenz angerührt, die für die Kupferzemente und für Tenet einem Verhältnis 0,5 ml Flüssigkeit zu 2 g Pulver, für Achatit 0,4 ml Flüssigkeit zu 1,7 g Pulver entspricht.

Die Prüfung erfolgte in 3 verschiedenen Zeitabständen, wobei 24 Stunden, 2 Wochen und 2 Monate alte Prüfkörper zur Verwendung kamen. Die in Tablettenform hergestellten Prüfkörper haben einen Durchmesser von 20 mm und eine Höhe von 2 mm. Sie wurden bis zu ihrer Verwendung in destilliertem Wasser bei 37° C aufbewahrt.

Die Keime, mit welchen experimentiert wurde, sind Reinkulturen von:

1. *E. coli*
2. *Staphylococcus pyogenes* (SG 511)
3. *B. Subtilis*
4. *Streptococcus haemolyticus*
5. *Streptococcus viridans*
6. Laktobazillen

Die Keime 1 - 5 lassen sich in einfacher Bouillon züchten, während Laktobazillen in Traubenzuckerbouillon mit saurem pH wachsen. In allen Versuchen wurde mit demselben Keim gearbeitet, der 18 Stunden vor der Überimpfung frisch gezüchtet wurde. Die Überimpfung erfolgte für die Keime 1 - 3 auf Agar, für die Keime 4 - 6 auf Blutagar.

Versuchsanordnung

1. Beimpfen eines Prüfkörpers mit Bouillon + Keime.
2. 24 Stunden bei 37° C stehen lassen.
3. Abstrich auf Agarplatte.
4. 24 Stunden bebrüten.
5. Auszählen der gewachsenen Kolonien.

Nach dieser Methode wurden die 2 Monate, 2 Wochen und 24 Stunden alten Prüfkörper untersucht. In dieser Reihenfolge möchte ich nun auch unsere Ergebnisse darlegen.

Untersuchung der 2 Monate alten Prüfkörper

gew. Kol.	Cu met.	Citrat	Oxalat	CuO	Cu ₂ O	CuJ	Tenet	Achatit
SG	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.
Coli	k. H.	1	4	6	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.
Subt.	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.	k. H.
Lakt.	0	0	0	0	0	0	0	0
Strept. haem.	0	0	0	0	0	0	0	0
Strept. vir.	0	0	0	0	0	0	0	0

Bei einem Blick auf die Tabelle fällt zunächst auf, daß die Keime Streptococcus haemolyticus, Streptococcus viridans und Laktobazillen durch alle Zemente in ihrer Vermehrungsfähigkeit geschwächt worden sind, da sie

nach Ausstrich auf eine Blutagarplatte nicht mehr in der Lage waren, eine Kolonie zu bilden. Für all diese Keime liegt also in allen Fällen ein sehr großer bakterizider Effekt vor. Um alle Fehler, die bei einmaligen Untersuchungen auftreten können, auszuschalten, wurden sämtliche Versuche doppelt angesetzt und in dem Falle der eben genannten Keime zur Kontrolle ein Ausstrich von Bouillon + Keime auf Blutagar vorgenommen, ohne sie vorher in Verbindung mit irgendwelchen bakteriziden Substanzen gebracht zu haben. Die Keime, die durch die Zemente abgetötet wurden, sind in diesem Falle ohne Hemmung angegangen.

Die Keime SG 511 und B. Subtilis sind nach Ausstrich auf Agar ohne Hemmung gewachsen. Es ließen sich keine Kolonien unterscheiden, weil sie in so großer Zahl auftraten, daß eine in die andere überging.

Das interessanteste Bild zeigten die Untersuchungen mit E. Coli. In diesem Falle kann man einen qualitativen Unterschied der Zemente sehen. Während mit Achatit und Tenet sowie den Zusätzen von Jodid, Cu_2O und Cu met. keine oligo-dynamische Wirkung erreicht werden konnte, sind mit den Zusätzen Cu-citrat, Cu-oxalat und CuO sehr starke bakterizide Effekte erzielt worden. Kupfercitrat schneidet dabei am besten ab, obwohl die 6 und 4 Kolonien, die bei den anderen Zementen gewachsen sind, ein sehr gutes Ergebnis darstellen.

Die Kupferzemente sind also nach einer Liegedauer von 2 Monaten noch in der Lage, die Vermehrungsfähigkeit wachsender Bakterienstämme abzuschwächen. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß die Ergebnisse je nach Zement und Keim graduell verschieden sind.

Untersuchung der 2 Wochen alten Prüfkörper

Zieht man einen Vergleich zwischen den 2 Monaten und den 2 Wochen alten Prüfkörpern, so tritt ein erheblicher Unterschied hinsichtlich ihrer keimtötenden Wirkung auf.

Bei den Keimen Streptococcus haemolyticus, Streptococcus viridans und Laktobazillen sind die gleichen Ergebnisse erzielt worden wie durch die 2 Monate alten Substanzen. Denn man muß von vornherein den Zementen mit kürzerer Liegedauer eine größere Wirkung zuschreiben als denen, die nach einer längeren Zeit untersucht wurden. Da nun die 2 Monate alten Substanzen auf diese Keime die größtmögliche Schwächung verursacht hatten, mußte durch die 2 Wochen alten Prüfkörper logischerweise die gleiche Wirkung erzielt werden.

Tabelle

gew. Kol.	Cu met.	Citrat	Oxalat	CuO	Cu ₂ O	CuJ	Tenet	Achatit
SG	5	6	5	10	0	0	k. H.	8
Coli	11	1	1	5	12	9	48	16
Subt.	16	4	8	6	8	6	k. H.	12
Lakt.	0	0	0	0	0	0	0	0
Strept. haem.	0	0	0	0	0	0	0	0
Strept. vir.	0	0	0	0	0	0	0	0

Eine deutliche Abstufung ist bei den Keimen Subtilis und SG ersichtlich. Während der keimtötende Effekt der 2 Monate alten Substanzen gleich Null war, ist in diesem Falle eine bemerkenswerte Steigerung eingetreten. Am stärksten wirkt sich bei SG der Zusatz von Cu₂O und CuJ aus. Die Ergebnisse, die mit den übrigen Substanzen erzielt wurden, zeigten ebenfalls eine Verbesserung, wenn man von Tenet ohne Zusatz absieht. An dieser Stelle muß erstmals erwähnt werden, daß die keimtötende Wirkung der Phosphatzemente durch Zugabe von Kupfersalzen wesentlich erhöht wird.

Im Vergleich zu den anderen Bakterien wurde Subtilis in seiner Vermehrungsfähigkeit am wenigsten beeinflusst. Wenn auch, außer Tenet ohne Zusatz, von allen Substanzen eine oligo-dynamische Wirkung erreicht wurde, so nimmt sie doch nicht das Maß der anderen Keime an. Hier zeigen Kupfercitrat, Kupferoxyd und Kupferjodid die stärkste Wirkung.

Coli: In diesem Falle bleibt die Wirkung von Kupfercitrat, Kupferoxalat und Kupferoxyd fast die gleiche wie nach 2 Monaten. Die übrigen Substanzen, außer Tenet ohne Zusatz, haben sich in ihrer Wirkung erheblich gesteigert.

Untersuchung der 24 Stunden alten Prüfkörper

Bei den 24 Stunden alten Prüfkörpern, bei denen außer der Kupferwirkung noch die Säurewirkung zu berücksichtigen ist, wurde der höchste bakterizide Effekt erreicht. Während Laktobazillen, Streptococcus haemolyticus, Streptococcus viridans und SG vollkommen abgetötet wurden, waren Coli und Subtilis noch in der Lage, Kolonien zu bilden. Im Vergleich zu den anderen Prüfungen zeigen jedoch diese Ergebnisse eine starke Erhöhung der bakteriziden Wirkung.

Tabelle

gew. Kol.	Cu met.	Citrat	Oxalat	CuO	Cu ₂ O	CuJ	Tenet	Achatit
SG	0	0	0	0	0	0	0	0
Coli	10	0	0	4	12	8	14	0
Subt.	12	3	4	6	4	1	16	10
Lakt.	0	0	0	0	0	0	0	0
Strept. haem.	0	0	0	0	0	0	0	0
Strept. vir.	0	0	0	0	0	0	0	0

ZUSAMMENFASSUNG

Unsere Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die keimtötende Wirkung je nach Zement und Keim graduell verschieden ist. Danach sind Laktobazillen, *Streptococcus haemolyticus* und *Streptococcus viridans* in ihrer Vermehrungsfähigkeit am stärksten geschwächt worden. *Staphylococcus pyogenes*, *Coli* und *Subtilis* folgen.

Als weiteres Ergebnis muß herausgestellt werden, daß die bakterizide Wirkung der Zemente mit der Liegedauer abnimmt. Dies läßt sich aus der Tatsache ableiten, daß bei den frisch abgebundenen Substanzen die freien Säuren die Wirkung des Kupfers stärker unterstützen. Darüber hinaus begünstigt der höhere Säuregrad das Austreten der Kupferionen. Daß man den freien Säuren eine bakterizide Wirkung zugestehen muß, resultiert aus dem Ergebnis, daß mit Tenet ohne antiseptischen Zusatz eine bakterizide Wirkung auf gewisse Keime auch nach längerer Liegedauer erzielt wurde. Dies trifft auch für den Silikatzement Achatit zu, dessen keimtötender Effekt nicht wesentlich von dem der Kupferzemente abweicht.

Die Kupferzemente bewirken auch nach einer Liegedauer von 24 Stunden und 2 Wochen eine wesentliche Schwächung wachsender Bakterienstämme, wobei die mit den Zusätzen CuO , Cu-citrat und Cu-oxalat ausgestatteten Zemente den stärksten keimtötenden Effekt zeigen. Da diese Zemente auch nach 2 Monaten noch in der Lage sind, eine oligo-dynamische Wirkung hervorzurufen, sind sie den anderen vorzuziehen.

Man kann also diese Kupferzemente als Unterstützung zur Sekundärkariesprophylaxe empfehlen, weil sie neben ihrer guten bakteriziden Wirkung auch die an sie gestellten physikalischen Forderungen erfüllen.

LITERATURVERZEICHNIS

- Colton, M. B. and E. Ehrlich Bactericidal effect obtained by addition of antibiotics to dental cements and direct filling resins. J. Amer. Dent. Ass. 47, 524, 1953.
- Dixon, R. Histopathological changes in pulpa and dentin under different filling materials. J. Dent. Res. 3, 169, 1934, zit. n. Seltmann.
- Dreizen, S., Spies, H. A. and D. T. Spies The copper and cobalt levels of human saliva and dental caries activity. J. Dent. Res. 31, 137, 1952.
- Effinger, A. Bakteriologische Ergebnisse über die Automatik der Desinfektionswirkung von cuprioxyd- und kupferoxalathaltigen Zementen. Zahnärztliche Welt 6, 163, 1954.
- Derselbe Histologische Studien über die lokale Reaktion des Milzgewebes weißer Ratten nach Implantation von zahnärztlichen Füllmaterialien. Dtsch. Zahnärztebl. 8, 97, 1953.
- Eichner, K. Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Berlin 1960.
- Fuso, B. I sali di ramo nella cura delle forme Infiammatorie acute e croniche della bocca. La Stomatologia Italiana 2, 313, 1940, zit. n. Seltmann, Effinger.
- Derselbe Rivista Ital. di Stomatologia 1949, zit. n. Effinger.
- Goldova, T. G. Der Einfluß der Füllungsmaterialien auf die Mikroflora des kariösen Dentins. Stomat. (russ.). H. 1-3, 1948. Ref. von B. Kessler, Zbl. Z. M. u. K. 12, 98, 1949.
- Gurley, W. B. and G. Huysen Histologic changes in Teeth due to plastic filling materials. J. A. D. A. & D. Cosmos 24, 1806, 1937, zit. n. Seltmann.

- Knappwost, A. Über die vermeintliche Schädlichkeit des in der Zahnheilkunde verwendeten Kupfers, seiner Legierungen und Verbindungen.
Dtsch. Zahnärztl. Zschr. 3, 883, 1948.
- Derselbe Über die das Fluor ergänzende Wirkung des Kupfers in der lokalen Kariesprophylaxe.
Dtsch. Zahnärztl. Zschr. 8m 611, 1953.
- Derselbe Über das thermische Expansions- und Kontraktionsverhalten von Dentallegierungen und Einbettmassen und deren Beziehung zur Sekundärkaries.
Zahnärztl. Welt 4, 523, 1949.
- Maeglin, B. Über bakteriologische Untersuchungen mit antiseptischen Unterlagezementen.
Dtsch. Zahnärztl. Zschr. 8, 149, 1953.
- Manley, E. B. Experimental Investigation into the early effects of various filling materials on the human pulp.
Proc. of the Royal Soc. of Med. 34, 693, 1941.
- Rebel, H. H. Konservierende Zahnheilkunde.
München 1950.
- Seltmann, I. Über die Wirkung von Cuprioxydzement und Kuperoxalatzement auf die Zahnpulpa.
Med. Inaug. Diss. Halle 1957.
- Shay, D. E., Alle, T. J. and R. R. Mantz The antibacterial effects of some dental restorative materials.
J. Dent. Res. 35, 15, 1956.
- Zalewski, H. Vergleichende Untersuchungen über die bakterizide Kraft von Kupferamalgam, Kupferzementen und einem neuen Kadmiumamalgam.
Ein Vorschlag zur totalen Ausnutzung der oligodynamischen Metallwirkung im Hinblick auf die Wurzelbehandlung.
Med. Inaug. Diss. Göttingen 1953.
- Düngel, C. Untersuchungen über die antibakterielle Wirksamkeit von Kupferverbindungen als Zusätze von Zinkphosphatzementen.
Med. Inaug. Diss. Berlin 1957.

Neisser, M. und
Eichbaum, F.

Die "oligodynamische Metallwirkung" in Theorie
und Praxis.

Ergebnisse der Hygiene, Bakteriologie, Immuni-
tätsforschung und experimentellen Therapie. Bd. 13,
170, 1932.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Priv. Doz. Dr. Dr. Riethe für die Überlassung der Arbeit recht herzlich danken.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. Baumann für die mir zur Verfügung gestellten Apparaturen und für die Unterstützung bei meinen experimentellen Arbeiten.

LEBENS LAUF

Ich, Waldemar Finster, wurde am 15.6.1935 als erstes Kind des Zahnarztes Waldemar Finster und seiner Frau Toni, geb. Schöler, in Thalfang/Hunsrück geboren. Im Herbst 1941 wurde ich in die dortige Volksschule eingeschult, die ich bis zu meinem Eintritt in das Realgymnasium in Trarbach im Herbst 1946 besuchte. Im Frühjahr 1947 wechselte ich zum Staatl. Realgymnasium in Hermeskeil über, das ich bis 1952 besuchte. Danach trat ich in die Obersekunda des Staatl. Max-Planck-Gymnasiums Trier ein, an dem ich im Herbst 1955 die Reifeprüfung ablegte. Vom Wintersemester 1955/56 bis Wintersemester 1956/57 war ich Studierender der Zahnheilkunde an der Universität Bonn. Danach setzte ich mein Studium an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz fort, wo ich im April 1958 die zahnärztliche Vorprüfung und im Januar 1961 die zahnärztliche Prüfung ablegte. 1960 habe ich geheiratet. Im Frühjahr 1961 wurde unser erstes Kind geboren. Seit April 1961 bin ich als Assistent in der väterlichen Praxis in Thalfang tätig.

